

⑤

Int. Cl. 3:

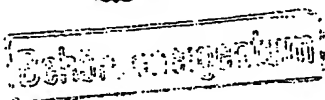
**C 07 D 301/12**

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**



**DE 30 27 349 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 30 27 349**

⑫

Aktenzeichen:

P 30 27 349.5

⑬

Anmeldetag:

18. 7. 80

⑭

Offenlegungstag:

12. 2. 81

⑮

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

19. 7. 79 Italien 24478 A-79

7. 3. 80 Italien 20418 A-80

⑤①

Bezeichnung:

Verfahren zur katalytischen Epoxydation von Olefinen

⑦①

Anmelder:

Istituto Guido Donegani S.p.A., Novara (Italien)

⑦④

Vertreter:

Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Dannenberg, G., Dipl.-Ing.;  
Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Schubert, S., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
6000 Frankfurt u. 8000 München

⑦②

Erfinder:

Venturello, Carlo, Turin; Alneri, Enzo; Lana, Giulio; Novara (Italien)

**DE 30 27 349 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h

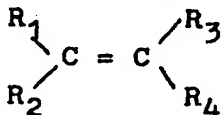
3027349

- 1.- Verfahren zur katalytischen Epoxydation von Olefinen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid nach dem Doppelphasen-  
5 verfahren mit "Onium"-Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem wässrig-organischen, flüssigen Zwei-Phasensystem, das aus  
a) einer organischen, im wesentlichen das Olefin enthalten-  
den Phase und  
10 b) einer wässrigen sauren, im wesentlichen das Wasserstoffperoxid enthaltenden Phase, besteht,  
in Anwesenheit eines katalytischen Systems erfolgt, das aus mindestens einem Element oder Derivat aus der Gruppe von Wolfram, Molybdän und Vanadium und mindestens einem  
15 Derivat aus der Gruppe von Phosphor und Arsen besteht.

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur zwischen etwa 0 und 120°C erfolgt.

- 20 3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck zwischen etwa 1 und 100 at erfolgt.

- 4.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
25 net, daß das Olefin der folgenden Formel entspricht:



- wobei R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> jeweils für Wasserstoff oder eine - gegeben-  
30 benenfalls durch funktionelle, gegenüber den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituierte, gegebenenfalls verzweigte- Hydrocarbylgruppe, wie Alkyl und Alkenyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl-, Alkylaryl- und  
35 Alkenylarylgruppen mit jeweils 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen können; weiter kann eine R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> Gruppe zusammen mit einer benachbarten Gruppe für eine Alkylen- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im erhaltenen Kern stehen.

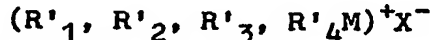
030067/0798  
ORIGINAL INSPECTED

5.- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die inerte funktionelle Substituentengruppe des Olefins ein Halogenatom oder eine Hydroxyl-, Nitro-, Alkoxy-, Amin-, Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Amid- oder Nitrilgruppe ist.

6.- Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin ein ungesättigter Alkyl-, alicyclischer, Alkylarylkohlenwasserstoff mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, ein ungesättigtes Alkylhalogenid, eine ungesättigte Säure oder ihre Ester, ein ungesättigter Alkohol oder dessen Ester oder ein ungesättigter Aldehyd oder Keton ist.

7.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH Wert zwischen etwa 2 und 6 durchgeführt wird.

8.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre "Onium"-Salz der folgenden Formel entspricht:



in welcher M für ein fünfwertiges Element der Gruppe VA des Periodischen Systems steht,  $X^-$  ein stabiles Anion ist, wie z.B.  $Cl$ ,  $Br$ ,  $HSO_4^-$ ,  $NO_3^-$  usw; und  $R'_1$  bis  $R'_4$  jeweils eine einwertige Hydrocarbylgruppe mit insgesamt bis zu 70 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 25 bis 40, Kohlenstoffatomen, bedeuten.

9.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Katalysatorkomponente aus mindestens einem Element oder anorganischen, organischen oder metallorganischen Derivat aus der Gruppe von Wolfram, Molybdän und Vanadium, vorzugsweise Wolfram, besteht, die in situ unter den Reaktionsbedingungen in eine katalytisch aktive Verbindung umgewandelt werden kann.

10.- Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß die erste Katalysatorkomponente ein Oxid, gemischtes  
Oxid, eine Oxysäure, Homopolysäure oder deren Salze,  
5 Heteropolysäure oder deren Salze, ein Salz einer anorga-  
nischen, wasserstoffhaltigen Säure, ein Naphthenat, Acetyl-  
acetonat oder Carbonylderivat der Elemente W, Mo oder V ist.

11.- Verfahren nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeich-  
10 net, daß die erste Katalysatorkomponente metallisches W,  
Mo oder V, eine Wolfram-, Molybdän- oder Vanadinsäure  
oder ein entsprechendes neutrales oder saures Salz  
der Alkali- und Erdalkalimetalle, ein Metallcarbonyl, wie  
15  $W(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ , ein Oxid, wie  $MoO_2$ ,  $Mo_2O_5$ ,  $Mo_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  
 $WO_2$ ,  $W_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  oder  $V_2O_5$ , ein Sulfid, wie  $WS_2$   
und  $WS_3$ , ein Oxichlorid, Chlorid, Naphthenat oder Stearat  
von Molybdän, Wolfram oder Vanadium ist.

12.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeich-  
20 net, daß die zweite Katalysatorkomponente mindestens aus  
einem anorganischen, organischen oder metallorganischen  
Derivat der Elemente Phosphor bzw. Arsen besteht, die  
unter Reaktionsbedingungen eine katalytisch aktive Ver-  
bindung mit der ersten Komponente, vorzugsweise gemäß  
25 Anspruch 9 bis 11, bilden kann.

13.- Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß die zweite Katalysatorkomponente ein Oxid, eine Oxy-  
säure oder deren Salze, ein Sulfid, ein von Wasserstoffsäuren  
30 hergeleitetes Salz von Phosphor oder Arsen oder eine  
Verbindung der folgenden Formeln ist:



in welcher M für P oder As steht und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unab-  
hängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkyl-, Cyclo-  
35 alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu 12 Kohlen-  
stoffatomen stehen und X und Y unabhängig voneinander für

Wasserstoff, eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Hydroxy-, Halogen-, Alkoxy- oder Carboxylgruppe oder eine anorganische sauerstoffhaltige Säure stehen.

14.- Verfahren nach Anspruch 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Katalysatorkomponente aus der Gruppe von Phosphor, phosphoriger-, Polyphosphor, Pyrophosphor-, Arsen-, arseniger-, Phosphon-, Arsonsäure und deren Alkalisalzen, den Oxiden  $P_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ , und den Oxychloriden, Fluoriden und Chloriden von Phosphor und Arsen ausgewählt ist.

15.- Verfahren nach Anspruch 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden oder mehreren, den Katalysator ausmachenden Elemente Teil eines und desselben komplexen Moleküls sind, das sie umfaßt.

16.- Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden oder mehreren, den Katalysator ausmachenden Elemente Teil eines Derivates einer Heteropolysäure aus der Gruppe von Phosphowolfram-, Arsenowolfram-, Phosphomolybdänheteropolysäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalzen ist.

17.- Verfahren nach Anspruch 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden oder mehreren Komponenten des Katalysatorsystems gemäß einem gegenseitigen Atomverhältnis, ausgedrückt als Gesamtmenge der zur ersten Gruppe gehörenden Metalle in Bezug zur Gesamtmenge der zur zweiten Gruppe gehörenden Metalle, zwischen 12 und 0,1, vorzugsweise zwischen 1,5 und etwa 0,25, verwendet werden.

18.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytische System in Mengen zwischen 0,0001 und 1 g-Atom Gesamtmetalle der zur ersten

Gruppe gehörenden Elemente pro Mol  $H_2O_2$ , vorzugsweise zwischen etwa 0,005 und 0,2 g-Atom pro Mol  $H_2O_2$ , verwendet wird.

5

19.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorsystem aus einer Mischung von Katalysatorelementen und/oder deren Derivaten besteht.

10 20.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahren verwendete Menge an quaternären "Onium"-Salzen zwischen etwa 0,01 und 2 Mol "Onium"-Salz pro g-Atom Katalysator, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Mol pro g-Atom, bezogen auf die erste Komponente oder die Gesamtsumme der ersten Katalysatorkomponenten, liegt.

15

21.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als "Onium"-Salz Dicethyldimethylammoniumchlorid, Tricaprylmethylammoniumchlorid oder hexadecyltributylphosphoniumchlorid verwendet wird.

20

22.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin in einem Verhältnis von etwa 0,1 bis 50 Mol, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Mol, pro Mol  $H_2O_2$  verwendet wird.

25

23.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefinkonzentration in der organischen Phase zwischen etwa 5 und 95 Gew.-% liegt.

30 24.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxidkonzentration in der wässrigen Phase zwischen etwa 0,1 und 70 %, vorzugsweise zwischen etwa 1 und 10 %, liegt.

35 25.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase aus dem Ausgangsolefin besteht.

- 6 -

26.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die organische Olefinphase ein inertes, mit der wässrigen Phase nicht mischbares Lösungsmittel, vorzugsweise ein aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, ein chlorierter Kohlenwasserstoff, ein Alkylester oder eine Mischung derselben verwendet wird.

10

27.- Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzol oder 1,2-Dichloräthan verwendet wird.

Der Patentanwalt:

15

20

25

30

35

<sup>7.</sup>  
PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON: (089) 335024  
335025

SIEGFRIEDSTRASSE 8  
8000 MÜNCHEN 40  
SK/SK  
DO.2765 und  
DO.2839

Istituto Guido Donegani S.p.A.  
Via Caduti del Lavoro  
Novara / Italien

---

Verfahren zur katalytischen Epoxydation von  
Olefinen

---



.8. - 2 -

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Epoxidation von Olefinen durch katalytische Oxidation in flüssiger Phase. Sie bezieht sich insbesondere auf ein  
5 Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Oxidation von Olefinen in flüssiger Phase mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Katalysatorsystem auf der Basis eines Übergangsmetall; dabei ist das Ziel der vorliegenden Erfindung die Herstellung von Epoxiden, ausgehend von  
10 Olefinen und Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines katalytischen Systems auf der Basis von Übergangsmetallen unter Anwendung des als "Phasenübertragung" bezeichneten Reaktionsverfahrens.

Die als Produkte erhaltenen Epoxide von Olefinen sind chemische Verbindungen von erheblicher Bedeutung von hoher Qualität, die auf vielen industriellen Gebieten interessante Verwendungszwecke finden. Neben ihrer Eignung als  
20 Zwischenprodukte bei organischen Synthesen werden sie als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Urethanen, von geblasenen oder verschäumten Produkten, von Glykolen für Schmiermittel, oberflächenaktive Mittel, Estern für Weichmacher, Polyesterharzen usw. verwendet. Außerdem finden die Epoxide direkte Verwendung bei der Herstellung wärme-  
25 härtender Epoxyharze usw.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Epoxidation von Olefinen bekannt, obgleich ein großer Teil derselben entweder keine praktische Verwendung fand oder inzwischen uninteressant  
30 geworden ist, weil er die notwendigen Voraussetzungen bezüglich Durchführbarkeit, Wirtschaftlichkeit sowie ökologische Annehmbarkeit nicht in befriedigender Weise zeigte.

Obgleich das Argument von erheblichem industriellem Interesse ist, kann gesagt werden, daß selbst zur Zeit neben der direkten Oxidation von Äthylen in Äthylenoxid das Propylenoxid und die Epoxide im allgemeinen fast aus-

.9. 3 -

schließlich nach dem sog. Chlorhydrinverfahren erhalten werden. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen in der Reaktion eines Olefin mit Chlorwasser zur Bildung des Chlorhydrins, das anschließend mit Alkalien<sup>(Kalk)</sup> zur Bildung des entsprechenden Epoxids behandelt wird. Dieses Verfahren wird jedoch in naher Zukunft auf wachsende industrielle, wirtschaftliche und ökologische Schwierigkeiten stoßen. Das Verfahren ist von einer gleichzeitigen, mehr oder weniger starken, schwer zu kontrollierenden Produktion von Mineral- und organischen, chlorierten Nebenprodukten begleitet, die selbst nicht verwertbar sind und große Probleme bei ihrer qualitativen und quantitativen Beseitigung ergeben. Hinzu kommen noch die wachsenden Kosten für Chlor, der Energieverbrauch usw.

Daher ist neuerlich das Interesse an einem Epoxidationsverfahren eines Olefins in wasserfreier organischer Phase mit einem organischen Hydroperoxid in Anwesenheit von Katalysatoren auf der Basis von Molybdän, Wolfram bzw. Vanadium geweckt worden. Die Epoxidproduktion wird jedoch durch äquivalente oder sogar größere Mengen des dem Hydroperoxid entsprechenden Alkohols begleitet, dessen Verwertung per se oder Rückführung das Verfahren wirtschaftlich stark belastet.

Aus diesem Grund hat sich die Forschung auf direktere Oxidationsweisen gerichtet. Es wurden Epoxidationsverfahren mittels molekularem Sauerstoff mit Silberkatalysatoren entwickelt, die jedoch nur bei Äthylen erfolgreich waren; entsprechende Verfahren ließen sich nicht auf andere, interessante Olefine, wie Propylen, ausdehnen.

Aufgrund seiner oxidierenden Wirkung bei gleichzeitigem Fehlen von Problemen der Umweltverschmutzung ist Wasserstoffperoxid für verschiedene Epoxidationsverfahren vorgeschlagen worden. Da die Aktivität von Wasserstoffperoxid

- 4 - 10.

gegenüber den Olefinen nur gering ist oder ganz fehlt, müssen Aktivierungsmittel, gewöhnlich organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., in organischen Lösungsmitteln verwendet werden, wobei die Säuren in Form von Persäuren das reaktionsfähige Epoxidationsmittel in situ bilden.

Auch diese Verfahren scheinen nicht besonders erfolgreich, und zwar weil es schwierig ist, die Persäuren zu erhalten und aufgrund der Instabilität der Epoxide in saurem Medium, wodurch recht mühsame Verfahrensbedingungen notwendig werden.

Es wurden noch weitere Verfahren als selektiv anwendbar zur Herstellung von Epoxyalkoholen (Glycidolen) durch Epoxidation wasserlöslicher Olefinen mit Wasserstoffperoxid in einer wässrigen, primäre oder sekundäre Alkohole enthaltenden Lösung und in Anwesenheit von Katalysatoren auf der Basis von Mo, V und W beschrieben worden. Einerseits richtete sich ein solches Verfahren im wesentlichen nur auf Glycidole, Verbindungen von nur begrenztem Interesse. Andererseits führt die Epoxidationsreaktion der Olefine mit Wasserstoffperoxid zur Bildung von Wasser, das - insbesondere bei Verwendung von Metallkatalysatoren in Form von Peroxiden - die Reaktion inhibiert, wenn es sich akkumuliert. Dieser Nachteil wurde durch Verwendung von konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen sowie durch Verwendung verstärkter Katalysatorsysteme zu umgehen versuchen.

So wurde die Oxidation von Olefinen durch Reaktion mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid in homogener, praktisch organischer, flüssiger Phase in Anwesenheit löslicher Katalysatorsysteme auf der Basis von Elementen der Gruppen IV, V und VIB des Periodischen Systems (Ti, V, Mo, W) in Verbindung mit Elementen aus der Gruppe von Pb, Sn, As, Sb, Bi, Hg usw. beschrieben. Die Ergebnisse entsprechen in der Praxis nicht den Erwartungen, und zwar aufgrund der Langsam-

- 5 - 11.

- keit der Reaktion und der Kostspieligkeit der Katalysatorsysteme, die im allgemeinen aus sehr komplizierten organischen Metallverbindungen bestanden und im organischen
- 5 Medium löslich sein mußten. Außerdem bringt die Verwendung von hoch konzentriertem Wasserstoffperoxid ( $> 70\%$ ) Gefahren bezüglich der Sicherheit mit sich, die in wirtschaftlicher Weise nicht leicht überwunden werden können.
- 10 Verbesserungen wurden weiterhin beschrieben durch Verwendung von Katalysatoren auf der Basis von Wolfram, Molybdän, Arsen oder Bor mit überschüssigem Olefin, gewöhnlich in Kombination mit kontinuierlichen Destillationsverfahren bezüglich des störenden Wassers in den oben genannten
- 15 Verfahren. Aber auch dabei ist die Verwendung konzentrierter ( $> 70\%$ ) Wasserstoffperoxidlösungen notwendig, die entsprechend Probleme bei der Handhabung und Sicherheit mit sich bringt. Außerdem beeinträchtigt die kontinuierliche Entfernung des Reaktionswassers neben dem mit
- 20 dem Wasserstoffperoxid selbst eingeführten Wasser die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich, wobei dieser Arbeitsgang hohe  $H_2O_2$  Konzentrationen praktisch von Anfang an notwendig macht.
- 25 Dabei ist die Oxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in sich selbst widersprüchlich, weil die Arbeitsbedingungen bezüglich Katalysatorsystem und Wasserstoffperoxid bestenfalls ein wässriges, möglichst saures Medium erfordern, während die Oxidationsreaktion und die Stabilität des Ep-
- 30 oxids vorzugsweise ein neutrales organisches Medium benötigen.
- Alle oben genannte, bekannten Verfahren unter Verwendung von Wasserstoffperoxid neigen dazu, das Reaktionsmedium in
- 35 gewisser Weise homogen zu machen sowie die inhibierende Ansammlung von Wasser zu vermeiden, wobei die Ergebnisse, mindestens vom Standpunkt der tatsächlichen industriellen

- 5 .12.

Durchführbarkeit dieser Verfahren, recht unsicher sind.

5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines katalytischen Epoxidationsverfahrens von Olefinen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, das leicht und wirtschaftlich durchzuführen und von den Nachteilen der bekannten, oben aufgeführten Verfahren frei ist.

10 Das erfindungsgemäße katalytische Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit verdünntem Wasserstoffperoxid ist durch eine hohe Selektivität für das gewünschte Epoxid gekennzeichnet, daß mittels eines wirksamen, langlebigen Katalysatorsystems ohne die Notwendigkeit der mühsamen, kontinuierlichen Abdestillation des Reaktionswassers erhalten wird. Erfindungsgemäß wird der oben erwähnte Widerspruch bei den üblichen Arbeitsbedingungen wirksam überwunden, indem man das Verfahren in einer doppelten, wässrig-  
20 organischen, flüssigen Phase durchführt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden tatsächlich zwei nicht oder kaum mischbare Reaktionsmedien unterschiedlicher Polarität verwendet, so daß sowohl die pH Kontrolle sowie  
25 die Konzentration des Wasserstoffperoxids und die Eliminierung des Reaktionswassers die Wirksamkeit des Verfahrens wesentlich weniger beeinträchtigen.

Aus der Literatur ist es bekannt, chemische Reaktionen allgemein auf der Basis eines Ionenaustausches nach dem sog.  
30 "Doppelphasen"-Verfahren durchzuführen. Weiter wurde die Möglichkeit beschrieben, Olefine mit Wasserstoffperoxid in einer Doppelphase in Anwesenheit von Mineralderivaten auf der Basis von Wolfram und Molybdän zu epoxidieren. Das Verfahren schien jedoch von nur geringem praktischem Interesse aufgrund der geringen Wirksamkeit des Katalysators, die  
35 auch von der Anmelderin festgestellt wurde, weshalb das Doppelphasenverfahren unzweckmäßig schien.

- 7 - .13.

Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, daß die durch Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallen katalysierte Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid durch Anwendung eines besonderen Katalysatorsystems zweckmäßig wird, das in überraschender Weise die Durchführung in wirtschaftlicher, einfacher Weise nach dem "Doppelphasen"-Verfahren zuläßt.

Ingesamt überwindet die vorliegende Erfindung das in der Technik bestehende Vorurteil, nach welchem die Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Katalysatoren nach dem Doppelphasenverfahren nicht zu praktisch geeigneten Ergebnissen führt. Dieses Vorurteil hatte den Fachmann von weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet abgehalten, so daß die überraschend besseren Ergebnisse des vorliegenden, erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zu erwarten gewesen waren.

Das im folgenden noch genauer erläuterte, erfindungsgemäße, katalytische Verfahren zur Epoxidation von Olefinen durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid nach dem Doppelphasenverfahren mit "Onium"-Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einem wässrig-organischen, flüssigen Doppelphasensystem aus

- a) einer organischen, im wesentlichen das Olefin enthaltenden Phase und
- b) einer wässrigen, sauren, im wesentlichen das Wasserstoffperoxid enthaltenden Phase

die Reaktion in Anwesenheit eines Katalysatorsystems aus mindestens einem Element oder Derivat aus der Gruppe von W, Mo, V und mindestens einem Derivat aus der Gruppe von P und As durchführt. Die Reaktion kann durch das folgende Schema dargestellt werden:



- 8.14.

Die obige Reaktion erfolgt in einem wässrig-organischen Doppelphasensystem unter heftigem Rühren in Anwesenheit des oben definierten Katalysatorsystems. Die organische Phase besteht aus dem Olefin und gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel, während die wässrige Phase aus dem Wasserstoffperoxid besteht bzw. dieses enthält.

Temperatur und Arbeitsdruck werden im wesentlichen durch die Reaktionsfähigkeit und Natur des Olefins, durch die Beständigkeit des Wasserstoffperoxids und des im organischen Medium verwendeten "Onium"-Salzes bestimmt, wobei Temperaturen zwischen 0 und 120°C und Drucke zwischen atmosphärischem Druck und etwa 100 at im allgemeinen befriedigend sind.

Die erfindungsgemäß epoxidierbaren Olefinen können durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei  $R_1$  bis  $R_4$  jeweils für Wasserstoff oder eine - gegebenenfalls durch funktionelle, gegenüber den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen substituierte, gegebenenfalls verzweigte- Hydrocarbylgruppe, wie Alkyl und Alkenyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aryl-, Alkylaryl- und Alkenylarylgruppen mit jeweils 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen können; weiter kann eine  $R_1, R_2, R_3, R_4$  Gruppe zusammen mit einer benachbarten Gruppe für eine Alkylen- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im erhaltenen Kern stehen.

Die gegenüber den Reaktionsbedingungen inerten Substituentengruppen sind z.B. Hydroxylgruppen, Halogenatome, wie Cl, Br, F und J, Nitro-, Alkoxy-, Amin-, Carbonyl-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Nitrilgruppen usw.

030067/0788

BAD ORIGINAL

- 15 -

Wie erwähnt, können die Gruppen  $R_1$  bis  $R_4$  auch Alkenylgruppen sein; d.h. das erfindungsgemäße Verfahren ist auch auf Polyolefine, wie Diene, Triene usw., anwendbar, die gegebenenfalls konjugiert sein können.

Die für die erfindungsgemäße Epoxidation geeigneten Olefine umfassen z.B. Alkyl-, alicyclische, Alkylaryl- ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Propylen, Butene, Pentene und allgemein die linearen oder verzweigten Mono- und Diolefine mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, Cyclohexen, Norbornen, Limonen, Camphen, Vinylcyclohexen, Styrol, Inden, Stilben usw.; die ungesättigten Alkylhalogenide, wie Allylhalogenide; ungesättigte Säuren und ihre Ester, wie Acryl-, Methacryl-, Croton-, Ölsäure usw.; ungesättigte Alkohole und ihre Ester, wie Allylalkohol usw.; ungesättigte Aldehyde und Ketone, wie Methylallylacetone usw.

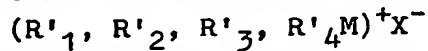
Deutlich saure pH Werte erhöhen die Stabilität von Wasserstoffperoxid, machen jedoch das Epoxid instabil. Zweckmäßige pH Werte liegen somit zwischen etwa 2 und 6. Dieser pH Bereich wird in der Praxis direkt durch Anwesenheit des aus den Reaktionsteilnehmern und dem verwendeten Katalysator bestehenden Systems erhalten, oder notwendigenfalls kann eine Mineralsäure, wie HCl, mitverwendet werden. Dabei macht, wie oben angeführt, das verwendete Doppelphasenverfahren die Reaktion gegenüber gelegentlichen Änderungen des pH Wertes weniger empfindlich.

Die Dauer der Reaktion hängt von der Art und Menge des Katalysators, dem Lösungsmittelmedium und dem im Verfahren verwendeten Olefin ab. Gewöhnlich beträgt die Zeit nur einige Minuten bis einige Stunden, was zur Beendigung der Reaktion ausreicht.



- 10-16.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten, quaternären "Onium"-Salze sind bekannte Verbindungen der Formel:



- 5 in welcher M für ein fünfwertiges Element der Gruppe VA des Periodischen Systems steht,  $X^-$  ein stabiles Anion ist, wie z.B.  $Cl$ ,  $Br$ ,  $HSO_4^-$ ,  $NO_3^-$  usw; und  $R'_1$  bis  $R'_4$  jeweils eine einwertige Hydrocarbylgruppe mit insgesamt bis zu 70 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 25 bis 40, Kohlenstoffatomen,  
10 bedeuten.

Wenn M ein Atom, wie N, P, As, Sb, ist, erhält man das entsprechende "Onium"-Salz, d.h. das Ammonium-(N)-, Phosphonium-(P)-, Arsonium-(As)-, Stibonium-(Sb)-Salz.

- 15 Das Katalysatorsystem umfaßt erfindungsgemäß eine erste Komponente aus mindestens einem Element oder mindestens einem seiner ~~anorganischen~~, organischen oder metallorganischen Derivate aus der Gruppe von W, Mo, V, vorzugsweise W, das  
20 in situ und bei Reaktionsbedingungen in eine katalytisch aktive Verbindung umgewandelt werden kann.

- Derivate dieser Elemente mit derartigen Eigenschaften sind die Oxide, gemischten Oxide oder Oxysalze, ~~die Sauerstoffsäuren~~,  
25 Homopolysäuren und ihre Salze, die Heteropolysäuren, wie Silico—molybdän-säure, Silico—Wolfram-säure usw., und deren Salze, ~~die von anorganischen~~ Wasserstoffsäuren, wie  $HCl$ , hergeleiteten Salze, die Naphthenate, Acetylacetonate, Carbonylderivate usw.

- 30 Besonders wirksame Verbindungen neben den Elementen W, Mo und V, sind Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure und die entsprechenden neutralen oder sauren Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen, die Metallcarbonyle  $W(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  
35 Oxide, wie  $MoO_2$ ,  $MoO_5$ ,  $Mo_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_2$ ,  $W_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , Sulfide, wie  $WS_2$ ,  $WS_3$  usw., und die Oxychloride, Chloride, Naphthenate, Stearate von Molybdän, Wolfram oder Vanadium.

- 17 -

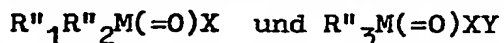
Die zweite Komponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems besteht aus mindestens einem anorganischen, organischen oder metallorganischen Derivat eines Elementes aus der Gruppe von Phosphor und Arsen, das unter den Reaktionsbedingungen mit der ersten, oben definierten Komponente eine katalytisch aktive Verbindung bilden kann. Derivate mit solchen Eigenschaften sind die Oxide, Oxysäuren und ihre Salze, Sulfide, die von Wasserstoffsäuren, wie HCl, hergeleiteten Salze. Verbindungen der Formel  $R''_1 R''_2 M(=O)X$ ,  $R''_3 N(=O)XY$ , in welcher M das oben angegebene Element ist, während  $R''_1$  bis  $R''_3$  jeweils für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe mit/bis zu 12 Kohlenstoffatomen stehen und X und Y jeweils Wasserstoff, Hydrocarbyl, wie Alkyl, Aryl usw., Halogen, wie Chlor, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, eine anorganische, sauerstoffhaltige Säure bedeuten.

Besonders wirksame Verbindungen sind Phosphor-, phosphorige, Polyphosphor-, Pyrophosphor-, arsenige, Arsen-, Phosphon-, Arsensäure und deren Alkalisalze, die Oxide  $P_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ , die Oxychloride, Fluoride, Phosphor- und Arsenchloride.

Die beiden oder mehrere Elementkomponenten des im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatorsystems können zu unterschiedlichen Molekülen gehören oder ein Teil desselben Komplexmoleküls aus den beiden oder mehreren Elementkomponenten sein. In diesem Fall können Heteropolysäuren, wie Phosphowolfram-, Arsenwolfram-, Phosphomolybdänheteropolysäuren oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet werden. Man erhält sie leicht durch/Erhitzen und Ansäuern einer Lösung, die z.B. aus einem Wolframat und einem Salz des Zentralatoms des Komplexes im geeigneten Oxidationszustand besteht.

- 12.18.

In entsprechender Weise sind Verbindungen der Formeln



gemäß der obigen Definition entweder im Handel erhältlich  
5 oder können nach üblichen bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die beiden oder mehrere Komponenten des katalytischen  
10 Systems werden entsprechend dem gegenseitigen Atomverhältnis, ausgedrückt als Gesamtmenge der zur ersten Gruppe gehörenden Metalle in Bezug zur Gesamtmenge der zur zweiten Gruppe gehörenden Metalle zwischen 12 und 0,1, vorzugsweise zwischen etwa 1,5 und 0,25, verwendet.

15 Weiter wird das katalytische System in Mengen zwischen 0,0001 und 1 g-Atom Metall oder Gesamtmetalle der ersten Gruppe von Elementen pro 1 Mol Wasserstoffperoxid, vorzugsweise zwischen 0,005 und 0,2 g-Atom pro etwa 1 Mol  $H_2O_2$   
20 verwendet.

Wie oben erwähnt, können auch Mischungen von Elementen und/oder ihren Derivaten innerhalb der für das Katalysatorsystem genannten Zusammensetzung verwendet werden.

25 Die Menge des im heterogenen System anwesenden quaternären oder "Onium"-Salzes kann in weiten Grenzen variieren. Gute Ergebnisse erzielt man durch Verwendung von etwa 0,01 bis 2 Mol "Onium"-Salz pro 1 g-Atom Katalysator, vorzugsweise  
30 0,1 bis 1 Mol pro 1 g-Atom, bezogen auf die erste Komponente oder die Summe der ersten Komponenten.

Wirksame "Onium"-Salze sind u.a. Dicetyldimethylammoniumchlorid, Tricaprylmethylammoniumchlorid/\* usw.

35 Die Reaktionsteilnehmer werden in praktisch äquimolekularen Verhältnissen verwendet, wobei ein begrenzter Überschuß oder Mangel eines Reaktionsteilnehmers in Bezug zum anderen  
/\* Hexadecyltributylphosphoniumchlorid

- 15.19.

für den Reaktionsverlauf nicht schädlich ist. Geeignet sind z.B. Verhältnisse zwischen 0,1 und etwa 50 Mol Olefin pro Mol Wasserstoffperoxid, vorzugsweise etwa 1 bis 20 Mol

5 Olefin pro Mol Wasserstoffperoxid.

Wie erwähnt, erfolgt die Reaktion nach dem Doppelphasenverfahren, wobei die organische Phase (a) jeweils aus dem umzusetzenden Olefin selbst in geeignetem Überschuß oder aus  
10 dem umzusetzenden Olefin in Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel bestehen kann.

Als Lösungsmittel für die organische Phase sind geeignet inerte, mit der wässrigen Phase praktisch nicht mischbare  
15 Lösungsmittel, wie z.B. aliphatische, alicyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Heptan, Octan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol usw.; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Chloräthan, Chlorpropan, Dichloräthane, Trichloräthane, Tetrachloräthane, Di- und  
20 Trichlorpropane, Tetrachlorpropane, Chlorbenzol; die Alkylester, wie Äthylacetat, und geeignete Mischungen derselben.

Die Wahl der jeweiligen organischen Phase (a) wird vom  
25 Fachmann von Fall zu Fall in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit des Ausgangsolefins und den jeweils anzuwendenden Parametern getroffen. Wenn in der organischen Phase die oben beschriebenen, inerten Lösungsmittel verwendet werden, ist die Konzentration des Olefins im Lösungsmittel für den  
30 Verfahrensverlauf nicht entscheidend.

Geeignete Olefinkonzentrationen in der organischen Phase liegen zwischen 5 und etwa 95 Gew.-%, wobei höhere oder niedrigere Werte innerhalb ihrer Praktikabilität ebenfalls  
35 anwendbar sind. Die Wasserstoffperoxidkonzentration in der wässrigen Phase kann zwischen 0,1 und etwa 70 % gehalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat jedoch den Vorteil, daß man bei niedrigen Wasserstoffperoxidkonzentrationen arbeiten kann. Als wirksam haben sich Wasserstoffperoxidkonzentrationen zwischen 1 und etwa 10 % erwiesen, wobei auch noch Konzentrationen unter 1 % möglich sind. Dadurch wird das vorliegende Verfahren im Vergleich zu der kostspieligen Herstellung von Lösungen mit Konzentrationen über 70 % bei den bekannten Verfahren sehr wirtschaftlich, wobei bei den bekannten Verfahren diese hohe Konzentration auch während des gesamten Verfahrens aufrechterhalten werden muß, was die erheblichen, bereits erwähnten Anforderungen an die Sicherheit stellt.

15 In der Praxis kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt werden:

In einen mit Rührer, Wärmekontrollsystem und Rückflußkühler versehenen Reaktor werden die Reaktionsteilnehmer  $H_2O_2$  und das Olefin im Lösungsmittel in den vorherbestimmten Mengen und Verhältnissen eingeführt, Darauf werden das Katalysatorsystem und das restliche Lösungsmittel mit dem "Onium"-Salz in den gewünschten Mengen eingeführt. Unter heftigem Rühren wird die heterogene Mischung für die gewünschte Dauer auf Reaktionstemperatur gebracht. Abschließend werden nach Phasentrennung und Abkühlen das Epoxid und die Reaktionsteilnehmer in üblicher Weise, z.B. durch Destillation, getrennt.

Das Verfahren ist aufgrund seiner milden, einfachen Arbeitsbedingungen besonders zweckmäßig. Es erlaubt weiterhin ein wirksames Arbeiten mit hohen Olefinkonzentrationen in einem Lösungsmittelmedium oder auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, was technisch zweckmäßig und wirtschaftlich ist.

Bei den bekannten Verfahren ohne Verwendung von Lösungsmitteln, die in homogener Phase mit hohen  $H_2O_2$  Konzentrationen erfolgen, ist ein großer Überschuß des Ausgangs-olefins notwendig, um eine ausreichende Betriebssicherheit zu gewährleisten. Dies ist erfindungsgemäß nicht notwendig,

- 21 -  
- 45 -

weil die erforderliche Sicherheit des Verfahrens durch das Doppelphasenverfahren sichergestellt ist.

- 5 Ein weiterer erfindungsgemäßer Vorteil ist die mögliche Verwendung einer niedrigen Wasserstoffperoxidkonzentration, die entweder im Handel leicht und wirtschaftlich erhältlich ist oder in einfacher Weise ohne Sicherheitsrisiken hergestellt werden kann. Schließlich sind erfindungsgemäß auch  
10 noch hohe Ausbeuten und Selektivitäten erzielbar, wodurch das vorliegende Verfahren für die industrielle Anwendung besonders interessant wird.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende  
15 Erfindung. Die Vergleichsbeispiele A, B, C und D vergleichen die unter den Bedingungen bekannter Verfahren erhaltlichen Ergebnisse.

#### B e i s p i e l 1

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 22,1 g (0,197 Mol) Octen-1,  
20 0,8 g (0,002 Mol) Tricaprylmethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 1,65 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,005 Mol), 0,83 g (0,006 Mol)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 ml (0,003 Mol) 14,7-%ige (Gew./Vol)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 10,96 g (0,123 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 16 ml 1,2-Dichlor-  
25 äthan gegeben. Dann wurde der Mischung 1,30 ml 31,7-%iges  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, und die Mischung wurde unter heftigem Rühren auf 70°C gebracht und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden im Reaktionsmedium jodometrisch 0,0023 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  und durch Gas-  
30 Chromatographie 0,102 Mol Epoxyoctan gemessen, was einer Umwandlung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 98,1 % und einer Selektivität auf Epoxyoctan von 84,5 % entsprach.

#### B e i s p i e l 2

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 35,61 g (0,318 Mol) Octen-1,  
35 60 ml Benzol, 1,2 g (0,002 Mol) Dicetyldimethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 3,3 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7,0 ml (0,0105 Mol) 14,74-%ige (Gew./Vol.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 11,47 g

- 46 - 22

(0,129 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegeben. Die Mischung wurde unter heftigem Rühren schnell auf  $70^\circ\text{C}$  gebracht und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach Reaktionsende wurden in der Reaktionsmasse jodometrisch 0,0097 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  und durch Gas-Chromatographie 0,1014 Mol Epoxycotan gemessen, was einer Umwandlung des Wasserstoffperoxids von 92,4 % und einer Selektivität auf Epoxycotan von 86,4 % entsprach.

### 10 Beispiel 3

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 22,1 g (0,197 Mol) 1-Octen, 1,2 g (0,002 Mol) Dicetyldimethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 1,65 g (0,005 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,83 g (0,006 Mol)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 ml 14,7-%ige (Gew./Vol.) (0,003 Mol)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 10,96 ml (0,123 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegeben. Dann wurde 0,95 ml 31,7-%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt und die Mischung unter heftigem Rühren/schnell auf  $70^\circ\text{C}$  gebracht und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Reaktionsende wurden in der Reaktionsmasse jodometrisch 0,006 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 95 %) und durch Gas-Chromatographie 0,0936 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 80 %) gemessen.

### Vergleichsbeispiel A

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei das  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch eine äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt wurde. Nach 2-stündiger Reaktion wurden im Reaktionsprodukt 0,0986 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 23,5 %) und 0,007 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 23,2 %) gemessen.

### Beispiel 4

30 In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 22,1 g (0,197 Mol) 1-Octen, 0,8 g (0,002 Mol) Tricaprylmethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 1,65 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,005 Mol), 3,12 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10,96 g (0,123 Mol) 38,2-%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 16 ml 1,2-Dichloräthan gegeben. Dann wurden etwa 3 ml 31,7-%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, und die Mischung wurde unter heftigem Rühren schnell auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Reaktionsende wurden in

der Reaktionsmischung 0,0047 Mol nicht umgesetztes  $H_2O_2$  (Umwandlung = 96,2 %) und 0,0978 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 82,6 %) gemessen.

5 Vergleichsbeispiel B

Beispiel 5 wurde in vollständiger Abwesenheit von Wolframat unter Verwendung von 240 ml 31,7-%iger  $H_2SO_4$  wiederholt. Nach 60 Minuten Reaktion wurde in der Reaktionsmasse die anfänglich eingeführte Menge  $H_2O_2$  gemessen. Die Gas-Chromatographie zeigte keinerlei Anwesenheit von Epoxyoctan.

B e i s p i e l 5

Beispiel 1 wurde mit 0,93 g (0,002 Mol) Hexadecyltributylphosphoniumchlorid anstelle des quaternären Ammoniumsalzes wiederholt. Nach 60 Minuten Reaktion wurden in der Reaktionsmasse 0,0051 Mol nicht umgesetztes  $H_2O_2$  (Umwandlung = 95,9 %) und 0,0892 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 75,6 %) gemessen.

B e i s p i e l 6

20 Beispiel 2 wurde unter Verwendung von 2,46 g (0,010 g-Atom W) Natriumphosphowolframat als Katalysator und Zugabe von 1,9 ml NaOH einer Konzentration von 35 % zum Reaktionssystem wiederholt. Nach 2-stündiger Reaktion wie in Beispiel 1 wurden im Reaktionsprodukt 0,0376 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 70,8 %) und 0,0568 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 62,1 %) gemessen.

B e i s p i e l 7

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 31,1 g (0,379 Mol) Cyclohexen, 0,6 g (0,001 Mol) Dicetyldimethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 0,66 g (0,002 Mol)  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , 1,1 ml (0,0015 Mol) 14,7-%ige  $H_3PO_4$ , 10,96 g (0,123 Mol) 38,2-%iges  $H_2O_2$  und 40 ml Benzol eingeführt. Diese Mischung wurde unter heftigem Rühren schnell auf 70°C gebracht und 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden in der Reaktionsmischung 0,009 Mol nicht umgesetztes  $H_2O_2$  (Umwandlung = 92,6 %) und 0,096 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 84 %) gemessen.



24.

- 48 -

B e i s p i e l 8

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 16,2 g (0,197 Mol) Cyclohexen, 60 ml Benzol, 1,2 g (0,002 Mol) Dicetyldimethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 3,3 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4,62 ml (0,0069 Mol) 14,7-%ige (Gew./Vol.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 11,47 g (0,129 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeführt. Diese Mischung wurde unter heftigem Rühren schnell auf 70°C gebracht und 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Reaktionsende wurden im Reaktionsprodukt 0,015 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 88,4 %) und 0,099 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 86,8 %) gemessen.

B e i s p i e l 9

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 30,2 g (0,368 Mol) Cyclohexen, 0,6 g (0,001 Mol) Dicetyldimethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 0,66 g (0,002 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,1 ml 14,7-%ige (Gew./Vol.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,0015 Mol) und 11,2 g (0,126 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeführt. Die Mischung wurde unter heftigem Rühren auf 70°C gebracht und 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten (am Anfang war die Reaktion exotherm). Danach wurden in der Reaktionsmischung 0,0057 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 95,5 %) und 0,0985 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 81,9 %) gemessen.

B e i s p i e l 10

In einen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben wurden 29,1 g (0,355 Mol) Cyclohexen, 20 ml 1,2-Dichloräthan, 0,4 g (0,001 Mol) Tricaprylmethylammoniumchlorid, 40 ml Wasser, 0,66 g (0,002 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,1 ml (0,0015 Mol) 14,7-%ige (Gew./Vol.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 10,96 g (0,123 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeführt. Die Reaktionsmischung wurde schnell auf 70°C gebracht und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Reaktionsende wurden in der Reaktionsmischung 0,004 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 96,7 %) und 0,099 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 83 %) gemessen.

Beispiel 11

Beispiel 8 wurde mit 4,9 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,0074 Mol) einer Konzentration von 14,7 % (Gew./Vol.) und bei 50°C wiederholt.

- 5 Nach 30 Minuten Reaktion wurden in der Reaktionsmasse 0,037 Mol nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 71,3 %) und 0,0848 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 92,1 %) gemessen.

Beispiel 12

- 10 Beispiel 11 wurde mit einer Reaktionszeit von 1 Stunde wiederholt. Im Reaktionsprodukt wurden 0,0122 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 90,5 %) und 0,0951 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 81,4 %) gemessen.

15 Beispiel 13

- Beispiel 8 wurde mit 3,96 g  $\text{WCl}_6$  (0,010 Mol) anstelle von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,58 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wiederholt. Dieser Reaktionsmischung wurden 8,5 ml 35-%iges NaOH zugefügt. Nach 30 Minuten Reaktion wurden
- 20 0,01057 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 91,6 %) und 0,0688 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 55,9 %) gemessen.

Beispiel 14

- Beispiel 8 wurde unter Verwendung von 3,52 g  $\text{W}(\text{CO})_6$  (0,010
- 25 Mol) anstelle von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 3,58 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wiederholt. Dieser Mischung wurden dann 2 ml 31,7-%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt. Nach 30 Minuten Reaktion wurden 0,00506 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 96,1 %) und 0,0565 Mol
- 30 Epoxycyclohexan (Selektivität = 43,6 %) gemessen.

Beispiel 15

- Beispiel 8 wurde unter Verwendung von 4,4 ml (0,0066 Mol) 14,7-%iger (Gew./Vol)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bei einer Temperatur von 50°C und einer auf 1 Stunde verlängerten Reaktionszeit wieder-
- 35 holt. Darauf erhielt man im Reaktionsprodukt 0,0407 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 68,4 %) und 0,0805 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 91,1 %).

26  
- 20 -

### Vergleichsbeispiel C

Beispiel 15 wurde mit einer äquivalenten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstelle der Phosphorsäure wiederholt. Nach 30 Minuten Reaktion wurden in der Reaktionsmasse 0,00413 Mol Epoxycyclohexan gemessen.

### Vergleichsbeispiel D

Beispiel 15 wurde in Abwesenheit von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und unter Verwendung von 0,9 g (0,006 Mol)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wiederholt. Nach 30 Minuten Reaktion war das Wasserstoffperoxid unverändert geblieben, und durch Gas-Chromatographie wurde keine Anwesenheit von Epoxycyclohexan festgestellt.

### B e i s p i e l 16

Beispiel 11 wurde mit 2,42 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und unter Verwendung von 5,1 g (0,0077 Mol) 14,7-%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Gew./Vol.) wiederholt. Nach 30 Minuten Reaktion wurden in der Reaktionsmasse 0,1088 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 15,6 %) und 0,0010 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 49,5 %) gemessen.

### B e i s p i e l 17

Beispiel 8 wurde wiederholt, wobei anstelle von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2,46 g  $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Natriumphosphowolframat) entsprechend 0,010 g-Atom W und 0,0008 g-Atom P verwendet wurden. Dann wurden dieser Mischung 1,9 ml 35-%iges NaOH zugefügt. Nach 30 Minuten Reaktion wurden in der Reaktionsmasse 0,0877 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 32,1 %) und 0,0245 Mol Epoxycyclohexan (Selektivität = 59,3 %) gemessen.

### B e i s p i e l 18

Beispiel 2 wurde mit 2,42 g (0,010 Mol)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 60 ml 1,2-Dichloräthan anstelle von Benzol als Lösungsmittel wiederholt. Nach 2 Stunden Reaktion wurden im Reaktionsprodukt jodo-metrisch 0,1105 Mol nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 14,3 %) und 0,0081 Mol Epoxyoctan (Selektivität = 43,8 %) gemessen.

. 27  
- 24 -

B e i s p i e l      19

Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 33,35 g (0,1985 Mol) 1-Dodecen anstelle von 1-Octen wiederholt. Nach 1 Stunde wurden im Reaktionsprodukt 0,0059 Mol Wasserstoffperoxid (Umwandlung = 91,9 %) und 0,0958 Mol 1,2-Epoxydodecan (Selektivität = 80,7 %) gemessen.

B e i s p i e l      20

In einen mit Glas ausgekleideten und mit magnetischem Rührer versehenen 1-l-Autoklaven wurden 2,48 g (0,0075 Mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,25 g (0,009 Mol)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2,9 ml (0,0044 Mol) 14,7-%ige (Gew./Vol.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,25 ml 31,7-%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 ml 1,2-Dichloräthan, 1,3 g (0,0032 Mol) Tricaprylmethylammoniumchlorid, 32,35 g (0,363 Mol) 38,2-%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeführt. Nach Entfernung der Luft aus dem Autoklaven wurde dieser mit 72 g Propylen (1,714 Mol) beschickt. Die Reaktionsmasse wurde unter heftigem Rühren auf 60°C erhitzt, wodurch ein Druck von 18 at erreicht wurde. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten und abgekühlt, worauf man 6,32 g (0,186 Mol) nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umwandlung = 48,76 %) und 6,73 g (0,116 Mol) Propylenoxid (Selektivität = 65,5 %) feststellte. Weiter erhielt man 0,63 g (0,008 Mol) Propylenglykol.

28.  
- 22 -

In d n big n Formeln haben di v rschied n n Reste insb -  
sond re f lg nde Bedeutung:

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>:

Alkyl mit 1 bis 30, insbesondere 1 bis 20, C-Atomen; z.B. solche mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, sec.-Butyl oder 1 bis 6 C-Atomen, wozu noch Pentyl, i-Pentyl, Hexyl und  
10 i-Hexyl zu zählen sind, sowie Octyl, i-Octyl, Decyl, Dodecyl; weiterhin Tetradecyl, Pentadecyl, Octadecyl.

Alkenyl mit 2 bis 30, insbesondere 2 bis 20, speziell solche mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Vinyl, Alkyl, die Butenyl-, Pentenyl- und Hexenylreste; weiterhin z.B. die Octenyl- und  
15 Decenylreste.

Cycloalkylreste mit insbesondere 3 bis 8 C-Atomen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl; Cyclohexyl und Cyclooctyl, sowie entsprechende alkylierte Derivate mit 1, 2 oder 3 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Definition siehe  
20 oben) oder Alkenylresten mit 2 bis 6 C-Atomen.

Cycloalkenyl mit insbesondere 5 bis 8 C-Atomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl (mit einer wie oben angegebenen Alkyl- oder Alkenylsubstitution).

Aryl mit 6 bis 12 C-Atomen, wie Phenyl, Naphthyl, Biphenyl,  
25 die mit 1, 2 oder 3 Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen (Definition siehe oben) substituiert oder eventuell gegebenenfalls neben den genannten Alkylgruppen noch Alkenylgruppen mit 2 bis 6 C-Atomen (Definition siehe oben) tragen können.

Aralkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe 1 bis  
30 6 Kohlenstoffatome (Definition siehe oben) besitzt.

Substituenten können z.B. sein:

Alkoxygruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen (Definition siehe oben), die Estergruppen leiten  
35 sich von COOR<sup>5</sup> ab, wobei R<sup>5</sup> wie R<sup>1</sup> definiert sein kann und in der Regel eine gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 OH-Gruppen substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen (Definition siehe oben) ist.

~~29~~  
~~- 23 -~~

Die Amide können mono- oder disubstituiert sein, und die Substituenten sind vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen (Definition siehe oben).

5

Werden von den Resten  $R^1$  bis  $R^4$  Alkylen- bzw. Alkenylen-  
gruppen gebildet, so entstehen polynukleare Verbindungen,  
gegebenenfalls mit Brückenatomen.

10

Die Olefine können 2, 3 oder 4 olefinische Bindungen ent-  
halten.

15

Die Reste  $R'_1$  bis  $R'_4$  sind Hydrocarbylreste (ohne olefini-  
sche Bindungen), vorzugsweise Alkyl, Aryl, Alkaryl, cyclo-  
aliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 30 C-Atomen;  
die Gesamtsumme an C-Atomen in den Resten ist höchstens  
etwa 70, vorzugsweise 25 bis 40 C-Atome. Die Definition  
der Reste ist ähnlich wie die der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  (siehe  
oben), nur daß Alkenylgruppen ausgeschlossen sein sollen.

20

Die Reste  $R''_1$  bis  $R''_3$  stehen für die angegebenen Reste mit  
bis zu 12 C-Atomen. Entsprechende Bedeutungen sind für  
 $R^1$  bis  $R^4$  angegeben. Die Gruppen sind nur frei von olefini-  
schen Resten.

25

X und Y sind wie  $R''_1$  definiert.

30

35